

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭58—61288

⑬ Int. Cl.<sup>3</sup>

C 25 B 13/08

// C 08 J 5/22

C 25 B 1/46

識別記号

庁内整理番号

6761—4K

7415—4F

6761—4K

⑭ 公開 昭和58年(1983)4月12日

発明の数 1

審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑮ アルカリ金属塩水溶液電解用の陽イオン交換膜

⑯ 特 願 昭57—153375

⑰ 出 願 昭51(1976)3月3日

⑱ 特 願 昭51—22266の分割

⑲ 発 明 者 佐田俊勝  
徳山市大字徳山5611番地の1

⑳ 発 明 者 中原昭彦

徳山市大字徳山8229番地の2

㉑ 発 明 者 小田照明

新南陽市大字富田日地3447番地

㉒ 発 明 者 松浦俊二

徳山市大字戸田1254番地の8

㉓ 発 明 者 倉元信行

徳山市大字徳山8229番地

㉔ 出 願 人 徳山曹達株式会社

徳山市御影町1番1号

明 細 書

1. 発明の名称

アルカリ金属塩水溶液電解用の陽イオン交換膜

2. 特許請求の範囲

含弗素系陽イオン交換膜の一方の表面に透水量が  $10^{-7} \sim 10^0 \text{ cc/hr} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{cm H}_2\text{O}$  の透水性を有する隔膜を密着して配したアルカリ金属塩水溶液電解用の陽イオン交換膜。

3. 発明の詳細な説明

本発明はアルカリ金属塩水溶液電解用の新規な陽イオン交換膜に関する。

今日、我国ではアルカリ金属塩水溶液を電解してアルカリ金属水酸化物、ハログンガス、水素ガス、酸素ガス等を取得する技術は従来の水銀法から隔膜法に転換しつつある。しかしながら、この隔膜法電解によって得られるアルカリ金属水酸化物は不純でありその精製コストは高い。したがって、これに代るもの

として緻密な構造を有する隔膜、即ちイオン交換膜を用いたアルカリ金属塩の電解方法が注目され、一部工業化されている。このようなイオン交換膜を隔膜として用いるアルカリ金属塩の電解方法には大別して、耐酸化性を有する例えば含弗素系の陽イオン交換膜を用いる場合と、耐酸化性を有さない炭化水素系の陽イオン交換膜を用いる場合がある。

しかるに、陽イオン交換膜を隔膜として用いるアルカリ金属塩の電解において得られるアルカリ金属水酸化物は高純度であるが、陰極室から得られる該アルカリ金属水酸化物の濃度は一般に10～20%と低い。勿論、イオン交換膜を用いた電解槽においてアルカリ金属塩を電解して陰極室から得られるアルカリ金属水酸化物の濃度を50%以上にすることも可能であるが、イオン交換膜の性質の当然の結果として陰極室のアルカリ金属水酸化物の濃度を高くすると、アルカリ金属水酸化物取得の電流効率は著しく低下する。このた

めに、高濃度のアルカリ金属水酸化物を取得しても、なお高い電流効率を維持する技術の開発が進められ、陽イオン交換膜自体の改良及び電解方法の改良が提案されている。

一方、高純度のアルカリ金属水酸化物を最も必要とするレーヨン工業においてはそのプロセスによって差違はあるにしても、大略25~30%のカ性ソーダを必要としている。即ち、このような高濃度のアルカリ金属水酸化を必要とする以上、イオン交換膜を用いるアルカリ金属塩の電解方法によって得られる10~20%のアルカリ金属水酸化物は蒸発缶を設置して濃縮しなければならない。したがって、上記のイオン交換膜を用いたアルカリ金属塩の電解においても、陰極室から直接に25%以上、特に30%以上のアルカリ金属水酸化物を取得できることが最も好ましい。しかしながら、今日までのところ工業的規模で使用し得る上記の条件を満たした陽イオン交換膜は存在していない。

とパーフルオロ(3,6-ジオキサ-4-メチル-7-オクテンスルホンフルオリド)の共重合体から得た高分子膜状物を加水分解したイオン交換容量の各種異なるスルホン酸型の陽イオン交換膜が用いられる。又、上記の含弗素系陽イオン交換膜の電気化学的性能を改良するため、イオン交換容量の異なる二種以上の該膜を接着あるいは融着した陽イオン交換膜、更にそれらの表層部あるいは内部にアンモニア、一級アミン、二級アミン等で処理して酸アミド結合を形成した陽イオン交換膜、同じく膜の表層部に陰イオン性の薄層、中性の薄層、両イオン性の薄層、カルボン酸基を有する薄層、固定イオン濃度の高い薄層など異質の層を結合した改良された陽イオン交換膜も好適に用いられる。

本発明で用いる透水性を有する隔膜の平均孔径は $10^{-7} \sim 10^0 \mu\text{m/hr} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{cmH}_2\text{O}$ 、特に $10^{-4} \sim 5 \mu\text{m/hr} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{cmH}_2\text{O}$ が好ましい。

本発明において陽イオン交換膜の一方の表

本発明は従来のアルカリ金属塩水溶液電解に供せられて来た陽イオン交換膜とは異なるタイプの陽イオン交換膜を提供するものである。

即ち、本発明は含弗素系陽イオン交換膜の一方の表面に透水量が $10^{-7} \sim 10^0 \mu\text{m/hr} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{cmH}_2\text{O}$ の透水性を有する隔膜を密着して配したアルカリ金属塩水溶液電解用の陽イオン交換膜である。

本発明において陽イオン交換膜としては従来公知の如何なる陽イオン交換膜でもよい。例えば、陽イオン交換基としてスルホン酸基、カルボン酸基、チオール基、フェノール性水酸基、硫酸エステル基、リン酸基、亜リン酸基、リン酸エステル基、亜リン酸エステル基、解離しうる水素を有する酸アミド基などから選ばれた一種以上を有する、含弗素系の陽イオン交換樹脂膜が用いられる。耐酸化性を有する陽イオン交換膜としては含弗素系の陽イオン交換膜、例えばテトラフルオロエチレン

面に密着して配する透水性を有する隔膜は上記したように透水量が $10^{-7} \sim 10^0 \mu\text{m/hr} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{cmH}_2\text{O}$ のものであれば特に制限されないが、電気抵抗が25℃の6.0N-NaOH中で $15 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下特に $5 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下、また平均孔径が一般に $10^{-2} \sim 9$ ミクロンの均一な孔径分布を有する多孔性の中性膜または陽イオン交換膜が好ましい。なお、透水性を有する陽イオン交換膜を用いる場合は、陰極側室における水酸イオンの陽極側への電気的な膜透過を減少させるために、該膜の陽イオン交換容量は多いほど望ましく一般に $0.001 \text{ meq/g}$ (乾燥膜)以上が好ましい。また、上記の透水性を有する隔膜は長期間にわたりアルカリ金属水酸化物の水溶液中で電気抵抗、透水量、機械的強度を一定に維持するものであれば含弗素系、炭化水素系、無機物系の如何を問わず使用することができる。例えば

- (1) 従来のアスベスト、即ちカクセン石アスベスト、トウリヨクセン石アスベストなど一般

に通常の隔膜法電解に用いられるアスベストを硫酸バリウムなどと適当に分散して陰極上或は補強材上にデポジットさせた所謂デポジットタイプの中性膜。

- (2) 上記のアスベスト繊維に四弗化エチレン、六弗化プロピレン、三弗化エチレン、二弗化エチレン、一弗化エチレン等の耐酸化性を有する高分子物のエマルジョンを混合し、これを分散一抄造した後、これを焼成し添加した樹脂部分が熔融接着して一体化することによって得られるアスベスト紙。
- (3) 四弗化エチレン、三弗化エチレン、二弗化エチレン、一弗化エチレン等の耐酸化性を有する弗素系モノマーを重合して得た高分子物を加圧成型してフィルム状とする場合、或いは塊状に融着して切削してフィルム状にする場合に抽出可能な弗素系その他の溶剤、高分子化合物を加えて、あと抽出処理して得る多孔性中性膜。
- (4) 上記の(3)において、フィルムに成型する

により陽イオン交換基または陰イオン交換基を導入し、ついでこれを鉄型、他の遷移金属型あるいはその錯塩型にして酸分解、あるいは熱分解する多孔性中性膜。

- (10) ポリ弗化ビニル、ポリプロピレン等の高分子物にコロイド状シリカ、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム等の微粉末を均一に分散して、これを常法によりフィルム状に成型し適当な酸で溶出処理した多孔性中性膜。
- (11) 上記(1)~(10)の多孔性中性膜に陽イオン交換基が導入可能で且つ重合可能なビニルモノマーを必要により架橋剤としてポリビニル化合物、その他の添加物と共に含浸、加圧して重合させ、これを陽イオン交換樹脂部分に亀裂が入るような苛酷な条件でスルホン化その他の方法で陽イオン交換基を導入した多孔性陽イオン交換膜。
- (12) 上記(1)のアスベストデポジット膜を作る際に陽イオン交換樹脂の極めて微細な粉末を液中に混合して形成するデポジット膜。

膜に添加する溶剤、高分子化合物をフィルム状に成型したのち、熱分解、その他の手段によつて分解し得る多孔性中性膜。

- (5) 前記したポリ弗化エチレン類の短繊維を抄造した膜状物（不織布）。
- (6) 上記(5)で得た不織布を加熱して得る膜状物。
- (7) 前記したアスベストとポリ弗化エチレン類の繊維を混合して抄造した膜状物。
- (8) ポリ弗化ビニルの塊状物あるいはシートを作る際にガラス短繊維類を添加して均一に混合し、弗酸等でガラス繊維を溶出して得る膜状物。
- (9) ポリ弗化ビニル化合物のシートまたは微粉末にステレンージビニルベンゼン等の陽イオン交換基が導入可能なモノマー或いはクロルメチルスチレン、ビニルピリジン類等の陰イオン交換基が導入可能なモノマーを必要により加温、加圧下に含浸重合させ、微粉末の場合にはこれをシート状に成型したのち、常法
- (13) 特開昭48-37395号明細書に開示されている如き、ペンタントに陽イオン交換基となりうる官能基（スルホン酸基、ホスホン酸基、ホスフィン酸基、カルボン酸基、フエノール性水酸基、チオール基等）を結合したパーフルオロ化合物と不活性な繊維化合物、例えばアスベストの如きものと混合し成型したシート状物。その他可溶性成分、分解性成分を添加して膜状物とし、必要により抽出あるいは分解処理して多孔性としたもの。
- (14) (1)~(10)に例示した多孔性中性膜に弗素系、炭化水素系の界面活性剤を吸着したもの。更に必要により焼成処理したもの。
- (15) (1)~(10)に例示した多孔性中性膜に陽、両性イオン交換性のイオン交換基を有する高分子電解質の水溶液、有機溶媒溶液を含浸したもの。更に必要により焼成処理したもの。
- (16) 多孔性弗化エチレン類あるいは他のビニルモノマー、アリルモノマー、ポリビニル化合物との共重合物にアルキルケトンとアルキル

金属化合物の反応物、あるいは水酸化アルキル金属との反応生成物で処理して、スルホン化処理してスルホン基を導入するか加水分解して水酸基を持たせるか、或いは他の陽イオン交換基を持たせたもの。また他のポリ弗化エチレン化合物で多孔性のものを発塩硫酸、クロルスルホン酸等と苛酷な条件の下で反応させて陽イオン交換基を結合させたもの。

- (17) 以上挙げた若干の多孔性中性膜および多孔性陽イオン交換樹脂膜を作るに当りポリ四弗化エチレン等のポリ弗化ビニル化合物を用いているが、これに代えて、四弗化エチレン、三弗化エチレン、二弗化エチレン、一弗化エチレン、パーフルオロプロピレンなどの共重合物を用いてもよく、更に加工性を容易にするためにエチレン、プロピレン、ブテン等のポリオレフィンその他の共重合性を有するビニルモノマー、アリールモノマーを共重合したものをを用いて同様の処理をしてもよい。
- (18) (17)を作る際に弗素系ビニルモノマーと共

重合させる他のビニルモノマー、アリールモノマーとして陽イオン交換基が導入可能なものを用いシートに成型する場合に溶出成分を混合して成型し、陽イオン交換基導入と同時に、或いは陽イオン交換基導入の前、或いは後に溶出成分を溶出した多孔性陽イオン交換膜。

- (19) 上記(2)~(18)における各種の多孔性、イオン交換性、或いは中性の隔膜の基材として、含弗素系のもの以外のものを用いた多孔性、イオン交換膜、中性の隔膜。
- (20) 公知のイオン交換膜に予め特定の金属イオンを導入したのちに過酸化水素で処理して透水性を付与した多孔性中性膜または陽イオン交換基を残存させた多孔性膜が用いられる。

本発明は前記のように含弗素系陽イオン交換膜の一方の表面に前記透水性を有する隔膜を密着した陽イオン交換膜である。この陽イオン交換膜をアルカリ金属塩水溶液の電解に用いるときは上記透水性の隔膜が陰極側を向

くように使用するのが好ましい。このように使用することによって高濃度のアルカリ金属水酸化物を高い電流効率で取得することが出来る。

アルカリ金属塩水溶液の電解の実施にあたって、陽極としては炭素電極、貴金属電極、不溶性陽極など従来公知のものが制限なく用いられ、陽極液としては飽和のアルカリ金属塩水溶液を用いるのが通常であるが、必ずしも飽和である必要はなく米国特許第3773634号明細書に記載されている如く膜を透過するナトリウムイオンの水和数を制御するために120~250g/lの希釈したアルカリ金属塩水溶液を用いてもよい。また陰極としては鉄、ステンレススチール、ニッケル等の電極を用いることができる。更にまた、バイポーラ(bipolar)な陰・陽電極を用いることによつて電解槽の多数個を接続した形態で本発明を実施することも出来る。なお、実際の電解にあつては電流密度は10~70A/dm<sup>2</sup>

の間で実施できる。

以下、実施例において更に説明するが、本発明はこれらの実施例によつて何ら制限されるものではない。なお、実施例における電解は有効通電面積1dm<sup>2</sup>の電槽を用い、陽極としてはチタンの網の上に酸化ルテニウムと酸化チタンをコーティングしたものをを用い、陰極としては鉄製の網を用いた。また、実施例に用いた透水性を有する隔膜の平均孔径は水銀ポロシメーターによつて測定した。

#### 実施例

テトラフルオロエチレンとパーフルオ(3,6-ジオキサ-4-メチル-7-オクテンスルホンフルオライド)の共重合体でイオン交換容量が5.6meq/g(乾燥膜)に相当する0.05mmのスルホンフルオライドを有する膜状物とイオン交換容量が0.91meq/g(乾燥膜)相当の0.10mmのスルホンフルオライド基を有する膜状物を融着して一枚の膜状物として中にテトラフルオロエチレン製の平

織の織布を入れた。この膜をエチレンジアミンの中に常温で48時間浸漬したのちに、6.0 N-KOH 中に浸漬してエチレンジアミンと酸アミド結合を形成していない残余のスルホンフルオライドを加水分解してスルホン酸カリウムに変換した。上記の陽イオン交換膜を用いて、その酸アミド結合の層を有する面を電解槽の陰極側に向けて配し更に陰極室を、陽イオン交換膜の陰極側面にポリプロピレン製の微孔膜（セラニーズ社製の商品名 ジュラガード2400W）を重ね合わせた陽イオン交換膜で2分した電解槽で電解を実施した。電解は30 A/dm<sup>2</sup>で電解温度70℃、陽極液のNaClは2.6 Nとして分解率18%で電解した。陽イオン交換膜を透過してきたナトリウムイオン及び水分子は、微孔膜を通して陰極室に移動せしめた。電槽電圧は4.1 Vで、陰極室から41.7% NaOHを90%の電流効率で取得できた。

特許出願人 徳山曹達株式会社

First Hit

Generate Collection

Print

L1: Entry 19 of 59

File: JPAB

Apr 12, 1983

PUB-NO: JP358061288A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 58061288 A

TITLE: CATION EXCHANGE MEMBRANE FOR ELECTROLYSIS OF AQUEOUS SOLUTION OF ALKALI METAL SALT

PUBN-DATE: April 12, 1983

## INVENTOR-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

SADA, TOSHIKATSU

NAKAHARA, AKIHIKO

ODA, TERUAKI

MATSUURA, SHUNJI

KURAMOTO, NOBUYUKI

## ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

TOKUYAMA SODA CO LTD

APPL-NO: JP57153375

APPL-DATE: September 4, 1982

US-CL-CURRENT: 501/27

INT-CL (IPC): C25B 13/08; C08J 5/22; C25B 1/46

## ABSTRACT:

PURPOSE: To provide a titled cation exchange membrane which yields a high concn. of alkali metal oxides with high current efficiency by disposing a water permeable diaphragm having a regulated range of the rate of water permeability on one surface of a fluorine-contg. cation exchange membrane.

CONSTITUTION: A diaphragm (A) having water permeability of 10<sup>-7</sup>~10cc/hr. cm<sup>2</sup>.cmH<sub>2</sub>O, more particularly 10<sup>-4</sup>~5cc/hr.cm<sup>2</sup>.cmH<sub>2</sub>O, is adhered tightly on one surface of a fluorine-contg. cation exchange membrane (B), whereby an intended cation exchange membrane for electrolysis of aq. solns. of alkali metal salts is obtained. The cation exchange membranes (B) of sulfonic acid type of various different ion exchange capacities produced by hydrolyzing the polymer film obtd. from a copolymer of, for example, tetrafluoroethylene and perfluoro (3, 6-dioxa-4-methyl-7-octenesulfonyl fluoride) are used for said cation exchange membrane. Porous neutral membranes or cation exchange membranes having the above-described rate of water permeability, 15Ω-cm<sup>2</sup> electric resistance in 6.0N- NaOH at 25°C and uniform pore size distributions with 10<sup>-2</sup>~9μ average hole size are preferable for the diaphragm (A).

COPYRIGHT: (C)1983, JPO&amp;Japio